

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

Patent Number: JP6302472
Publication date: 1994-10-28
Inventor(s): TANAHASHI ICHIRO; others: 01
Applicant(s):: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Requested Patent: JP6302472
Application JP19930084393 19930412
Priority Number(s):
IPC Classification: H01G9/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To provide a high-reliability electric double layer capacitor wherein a decomposition voltage is high, an internal resistance is small and a liquid is not leaked.

CONSTITUTION:Mixed bodies 1, 2 with a phenol-based active carbon particle polymer solid electrolyte 3 to be used as a polarizing electrode are arranged so as to be faced via a polymer solid electrolyte 5 composed of propylene carbonate, tetraethylammonium perchlorate and polymethyl methacrylate, and a casing upper-part member 6 (a sealing plate) and a lower-part member 7 (a case) are caulked and sealed via a polypropylene packing 8.

Data supplied from theesp@cenet test database - I2

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06302472 A**

(43) Date of publication of application: **28 . 10 . 94**

(51) Int. Cl

H01G 9/00

(21) Application number: **05084393**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(22) Date of filing: **12 . 04 . 93**

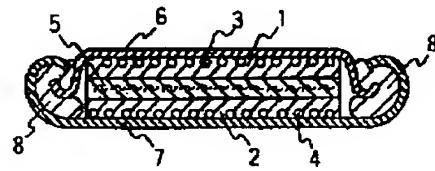
(72) Inventor: **TANAHASHI ICHIRO
MITSUYU TSUNEO**

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a high-reliability electric double layer capacitor wherein a decomposition voltage is high, an internal resistance is small and a liquid is not leaked.

CONSTITUTION: Mixed bodies 1, 2 with a phenol-based active carbon particle polymer solid electrolyte 3 to be used as a polarizing electrode are arranged so as to be faced via a polymer solid electrolyte 5 composed of propylene carbonate, tetraethylammonium perchlorate and polymethyl methacrylate, and a casing upper-part member 6 (a sealing plate) and a lower-part member 7 (a case) are caulked and sealed via a polypropylene packing 8.



COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-302472

(43)公開日 平成6年(1994)10月28日

(51)Int.Cl.⁵
H 01 G 9/00

識別記号 301 G 9375-5E
A 9375-5E
D 9375-5E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-84393

(22)出願日 平成5年(1993)4月12日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 棚橋 一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 三露 常男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

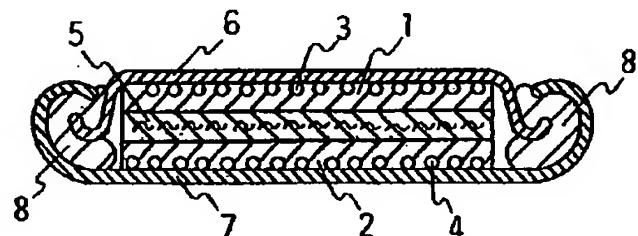
(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシタ及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 分解電圧が高く、内部抵抗の小さな、漏液のない信頼性の高い電気二重層キャパシタを提供する。

【構成】 プロピレンカーボネート／過塩素酸テトラエチルアンモニウム／ポリメタクリル酸メチルからなる高分子固体電解質5を介して分極性電極となるフェノール系活性炭粒子の前記高分子固体電解質との混合体1、2を相対向させて配置し、ケーシングの上部部材6(封口板)と下部部材7(ケース)をポリプロピレン製パッキング8を介してカシメ封口する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質として高分子マトリックスと電解質塩とからなる高分子固体電解質を用い、正極と負極の分極性電極として活性炭を用いる電気二重層キャパシタ。

【請求項2】 電解質として高分子マトリックスと電解質塩とからなる高分子固体電解質を用い、正極の分極性電極として活性炭を用い、負極の非分極性電極としてリチウム又はリチウムを吸収、放出できる金属を用いる電気二重層キャパシタ。

【請求項3】 電解質塩と高分子マトリックスとを有機溶媒中に溶解させた後、ゲル化して高分子電解質を形成し、この高分子電解質を介して活性炭からなる分極性電極を相対向させ、さらに分極性電極に金属又は導電性樹脂からなる集電体を形成する電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項4】 リチウムの電解質塩と高分子マトリックスとを有機溶媒中に溶解させた後、ゲル化して高分子電解質を形成し、この高分子電解質を介して正極の活性炭からなる分極性電極と負極のリチウム又はリチウムを吸収、放出できる金属からなる非分極性電極を相対向させ、さらに正極と負極に金属又は導電性樹脂からなる集電体を形成する電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項5】 高分子マトリックスがポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドから選ばれる一つである請求項1若しくは2に記載の電気二重層キャパシタ又は請求項3若しくは4に記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項6】 電解質塩が過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウツッ化テトラエチルアンモニウム、過塩素酸リチウムから選ばれる一つである請求項1若しくは2に記載の電気二重層キャパシタ又は請求項3若しくは4に記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項7】 分極性電極がフェノール系、ピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の粉末状あるいは繊維状の活性炭から選ばれる一つである請求項1若しくは2に記載の電気二重層キャパシタ又は請求項3若しくは4に記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項8】 リチウムを吸収、放出できる金属が亜鉛、ビスマス、スズ、鉛、カドミウム、インジウムから選ばれる一つの金属単体又は上記金属における組合せ可能な種々の合金である請求項2に記載の電気二重層キャパシタ又は請求項4に記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、全固体の小型大容量の電気二重層キャパシタ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体メモリーバックアップ用の小型電源として電気二重層キャパシタが広く使用されるようになってきた。そして、電解液の漏れがなく、自己放電の小さなり信頼性の高いキャパシタの開発が望まれている。

【0003】 この分野における従来の技術としては、

(1) 電解質に、金属イオン伝導性を有する多結晶体の固体電解質を用いるキャパシタとして、例えば特開昭53-61053号公報に開示されたものがある。具体的には、電解質として銅イオン伝導性を有する固体電解質が用いられている。

【0004】 また、(2) 電解液に、電気化学的に安定な電解質塩を溶解した有機溶媒を用い、分極性電極に活性炭粉末を用いたものとして、例えば特開昭49-68254号公報に開示されたものがある。具体的には、電解液としてテトラアルキルアンモニウムの過塩素酸塩を炭酸プロピレン等の有機溶媒に溶解した有機電解液が用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記(1)のような構成の電気二重層キャパシタでは、多結晶体の固体電解質の分解電圧が0.6V以下と低いためにキャパシタの耐電圧を高めることが困難であり、さらに、固体電解質の電気伝導度も十分大きくないために内部抵抗が小さく、放電特性の優れたキャパシタを得ることは困難であった。

【0006】 また、前記(2)のように有機電解液を用いた場合には、電解液の漏れを完全に防止することは困難であり、また、広い温度範囲で信頼性の高いキャパシタを作製することは困難であった。

【0007】 本発明は、前記課題を解決し、従来よりも分解電圧が高く、内部抵抗の小さなさらに漏液のない信頼性の高い電気二重層キャパシタ及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明に係る第1発明の電気二重層キャパシタは、電解質として高分子マトリックスと電解質塩とからなる高分子固体電解質を用い、正極と負極の分極性電極として活性炭を用いるという構成を備えたものである。

【0009】 また、本発明に係る第2発明の電気二重層キャパシタは、電解質として高分子マトリックスと電解質塩とからなる高分子固体電解質を用い、正極の分極性電極として活性炭を用い、負極の非分極性電極としてリチウム又はリチウムを吸収、放出できる金属を用いるという構成を備えたものである。

【0010】 また、前記第1又は第2の構成においては、高分子マトリックスがポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドから選ばれる一つであるのが好

ましい。

【0011】また、前記第1又は第2の構成においては、電解質塩が過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、過塩素酸リチウムから選ばれる一つであるのが好ましい。

【0012】また、前記第1又は第2の構成においては、分極性電極がフェノール系、ピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の粉末状あるいは繊維状の活性炭から選ばれる一つであるのが好ましい。

【0013】また、前記第2の構成においては、リチウムを吸収、放出できる金属が亜鉛、ビスマス、スズ、鉛、カドニウム、インジウムから選ばれる一つの金属単体又は上記金属における組合せ可能な合金であるのが好ましい。

【0014】また、本発明に係る電気二重層キャパシタの第1の製造方法は、電解質塩と高分子マトリックスとを有機溶媒中に溶解させた後、ゲル化して高分子電解質を形成し、この高分子電解質を介して活性炭からなる分極性電極を相対向させ、さらに分極性電極に金属又は導電性樹脂からなる集電体を形成することを特徴とする。

【0015】また、本発明に係る電気二重層キャパシタの第2の製造方法は、リチウムの電解質塩と高分子マトリックスとを有機溶媒中に溶解させた後、ゲル化して高分子電解質を形成し、この高分子電解質を介して正極の活性炭からなる分極性電極と負極のリチウム又はリチウムを吸収、放出できる金属からなる非分極性電極を相対向させ、さらに正極と負極に金属又は導電性樹脂からなる集電体を形成することを特徴とする。

【0016】また、前記第1又は第2の製造方法の構成においては、高分子マトリックスがポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドから選ばれる一つであるのが好ましい。

【0017】また、前記第1又は第2の製造方法の構成においては、電解質塩が過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、過塩素酸リチウムから選ばれる一つであるのが好ましい。

【0018】また、前記第1又は第2の製造方法の構成においては、分極性電極がフェノール系、ピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の粉末状あるいは繊維状の活性炭から選ばれる一つであるのが好ましい。

【0019】また、前記第2の製造方法の構成においては、リチウムを吸収、放出できる金属が亜鉛、ビスマス、スズ、鉛、カドニウム、インジウムから選ばれる一つの金属単体又は上記金属における組合せ可能な合金であるのが好ましい。

【0020】

【作用】本発明の第1発明の構成によれば、電解質として高分子マトリックスと電解質塩とからなる高分子固体電解質を用いるものであるために、分解電圧が高くな

り、また、結晶化していない高分子マトリックス中では、結晶中よりもイオンが動き易いために内部抵抗を小さくすることができ、さらに、高分子固体電解質はゲル又は固体であるために漏液のない信頼性の高いものとなる。また、正極と負極の分極性電極に活性炭を用いているため、電気化学的反応は起こらず、特に腐食反応が生じることはない。従って、電気化学的反応によって劣化するような部分もなく、信頼性の高い電気二重層キャパシタを実現することができる。

10 【0021】また、本発明の第2発明の構成によれば、正極の分極性電極に活性炭を、負極の非分極性電極にリチウム又はリチウムを吸収、放出できる金属を用いているために、電気二重層容量がより大きく(例えば、第1発明に比べて2倍程度)、かつ、信頼性の高い電気二重層キャパシタを実現することができる。

【0022】また、前記第1又は第2の構成において、高分子マトリックスがポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドから選ばれる一つであり、電解質塩

20 が過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、過塩素酸リチウムから選ばれる一つであるという好ましい構成によれば、内部抵抗を特に小さくすることができると共に、漏液の完全防止を図ることができる。

【0023】また、前記第1又は第2の構成において、分極性電極がフェノール系、ピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の粉末状あるいは繊維状の活性炭から選ばれる一つであるという好ましい構成によれば、これらの活性炭が、椰子殻炭に比べて純度が高く、しかも

30 比表面積が2倍以上もあるために、電気二重層容量をさらに大きくすることができると共に、信頼性を高めることができる。

【0024】また、前記第2の構成において、リチウムを吸収、放出できる金属が亜鉛、ビスマス、スズ、鉛、カドミウム、インジウムから選ばれる一つの金属単体又は上記金属における組合せ可能な合金であるという好ましい構成によれば、充放電特性を向上させ、さらに、信頼性を高めることができます。

【0025】また、前記本発明の第1又は第2の製造方法によれば、前記第1又は第2の構成を有する電気二重層キャパシタを効率良く合理的に作製することができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。本発明で用いる高分子固体電解質は、高分子マトリックスとイオン伝導性を有する電解質塩の混合物であり、特に限定されるものではなく、種々の高分子マトリックスと電解質塩を用いることができる。特に、高分子マトリックスとしては、有機溶媒に容易に溶解し、マトリックスとして安定であることから、ポリメタ

50

クリル酸メチル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライド等を用いるのが好ましい。また、電解質塩としては、化学的に安定で、電気伝導度が大きいことから、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、過塩素酸リチウム等を用いるのが好ましい。

【0027】高分子固体電解質として、上記した高分子マトリックスと電解質塩とを組み合せたものを用いると、室温で 10^{-4} S・cm⁻¹以上の電気伝導度を示す。

本発明で用いる高分子固体電解質の形態としては、ゲル状のものが好ましい。また、微粒子状のものも好ましく、より具体的には、0.5～200 μmの粒径のものが好ましい。さらに、薄膜状のものも好ましく、より具体的には、高分子固体電解質を塗布法等によって0.1～3 μm程度の膜厚にしたもののが好ましい。

【0028】また、本発明で分極性電極として用いる活性炭は、特に限定されるものではなく、各種の活性炭を用いることができる。形態としては、微粒子状のものが好ましく、より具体的には、5～100 μmの粒径のものが好ましい。また、繊維状のものを用いることもできる。

【0029】特に、フェノール系、ピッチ系、ポリアクリロニトリル系の粉末状あるいは繊維状の活性炭を用いれば、椰子殻炭に比べて比表面積を2倍以上の2000 m² g⁻¹に高めることができ、さらに細孔径も2～4 nmの範囲に制御することができるため、二重層容量を大きくすることができる。

【0030】また、本発明の第2発明における負極の非分極性電極としては、リチウム又はリチウムを吸蔵、放出できる金属、あるいは銀を用いるのが好ましい。特に、リチウムを吸蔵、放出できる金属として亜鉛、ビスマス、スズ、鉛、カドニウム、インジウムから選ばれる一つの金属単体又は上記金属における組合せ可能な種々の合金を用いれば、電気二重層キャパシタの充放電特性を向上させることができる。

【0031】以下に具体的実施例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。

(実施例1) プロピレンカーボネート溶液に1モルの過塩素酸テトラエチルアンモニウムを溶解させた有機電解液に室温で30重量%のポリメタクリル酸メチルを溶解し、ゲル状の高分子固体電解質を作製した。この高分子固体電解質の電気伝導度は、室温で 5×10^{-3} S・cm⁻¹であった。このようにして作製した高分子固体電解質を粉碎し、平均粒径60 μmの微粒子とした。また、分極性電極としては、比表面積が2000 m² g⁻¹のフェノール系活性炭粒子(平均粒径20 μm)を用いた。分極性電極である活性炭粒子と高分子固体電解質との接触抵抗を低減するために、予め両者を50対50の重量比で混合した。

【0032】以上のようにして作製した分極性電極と高

分子固体電解質との混合体を用いて、コイン型電気二重層キャパシタを構成した。その概略断面図を図1に示す。図1において、1、2は活性炭と高分子固体電解質との混合体、3、4はステンレス鋼製メッシュからなる集電体である。

【0033】予め100 kg・cm⁻²の圧力で仮プレス成形した混合体1と集電体3又は混合体2と集電体4を重ね、全体を3ton・cm⁻²の圧力で本プレスした。

混合体1、2は、その厚みが約200 μm、直径が8mmの円盤状に形成した。また、上記と同様にして仮プレスと本プレスを行なうことにより、約150 μmの厚みを有する高分子固体電解質5を作製した。そして、高分子固体電解質5を介して分極性電極と高分子固体電解質との混合体3、4を相対向させ、ケーシングの上部部材6(封口板)、下部部材7(ケース)をポリプロピレン製パッキング8を介してカシメ封口した。上部部材6と下部部材7にはステンレス鋼を用いた。尚、上記一連の工程は、乾燥雰囲気下で行なった。

【0034】このキャパシタを2.8Vで充電した後に、10 μAで定電流放電したところ、電気容量0.22F、インピーダンス120Ωを得た。また、70℃の雰囲気下で常時2.8Vを印加したところ、初期容量に対する1000時間後の容量減少率は19%であった。

【0035】高分子マトリックスとして、ポリメタクリル酸メチルの代わりにポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドを用いても、上記とほぼ同等の特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0036】また、電解質塩として、過塩素酸テトラエチルアンモニウムの代わりにホウフッ化テトラエチルアンモニウムを用いても、上記とほぼ同等の特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0037】さらに、分極性電極として、フェノール系活性炭粒子の代わりにピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の活性炭粒子を用いても、上記キャパシタとほぼ同等の特性を示した。

【0038】尚、従来のテトラアルキルアンモニウムの過塩素酸塩をプロピレンカーボネートの有機溶媒に溶解した有機電解液を用いて同様な構造のコイン型電気二重層キャパシタを作製し、70℃の雰囲気下で常時2.8Vを印加したところ、初期容量に対する1000時間後の容量減少率は30%であった。また、この試験終了後、従来のキャパシタの0.8%に漏液が見られた。

【0039】(実施例2) 上記実施例1と同様にして、プロピレンカーボネート/過塩素酸テトラエチルアンモニウム/ポリメタクリル酸メチルを溶解しゲル状の高分子固体電解質を作製した。この高分子固体電解質がゲル化する前に、比表面積が2000 m² g⁻¹のフェノール系活性炭粒子(平均粒径20 μm)を前記高分子固体電解質に50対50の重量比で混合した。このようにして作製した高分子固体電解質と活性炭粒子の混合物を集電

体としての厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布法によって約 $10\text{ }\mu\text{m}$ だけ塗布し、さらに、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有する高分子固体電解質を混合物状に塗布形成した。

【0040】以上のようにして作製した分極性電極と高分子固体電解質との混合体の片面に高分子固体電解質層を形成したものを2枚用い、高分子固体電解質層を形成した側を対向させて重ね合わせて、図1と同様なコイン型電気二重層キャパシタを構成した。尚、上記一連の工程は、乾燥雰囲気下で行なった。

【0041】このキャパシタを 2.8 V で充電した後に、 $10\text{ }\mu\text{A}$ で定電流放電したところ、電気容量 0.13 F 、インピーダンス $80\text{ }\Omega$ を得た。また、 70°C の雰囲気下で常時 2.8 V を印加したところ、初期容量に対する 1000 時間後の容量減少率は 21% であった。

【0042】高分子マトリックスとして、ポリメタクリル酸メチルの代わりにポリエチレンオキサイド、ポリブロピレンオキサイドを用いても、上記とほぼ同等の特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0043】また、電解質塩として、過塩素酸テトラエチルアンモニウムの代わりにホウフッ化テトラエチルアンモニウムを用いても、上記とほぼ同等の特性を示すキャパシタを作製することができた。

【0044】さらに、分極性電極として、フェノール系活性炭粒子の代わりにピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の活性炭粒子を用いても、上記キャパシタとほぼ同等の特性を示した。

【0045】尚、従来のテトラアルキルアンモニウムの過塩素酸塩を炭酸プロピレンの有機溶媒に溶解した有機電解液を用いて同様な構造のコイン型電気二重層キャパシタを作製し、 70°C の雰囲気下で常時 2.8 V を印加したところ、初期容量に対する 1000 時間後の容量減少率は 30% であった。また、この試験終了後、従来のキャパシタの 0.8% に漏液が見られた。

【0046】(実施例3) プロピレンカーボネート溶液に1モルの過塩素酸リチウムを溶解させた有機電解液に室温で30重量%のポリメタクリル酸メチルを溶解し、ゲル状の高分子固体電解質を作製した。この高分子固体電解質の電気伝導度は、室温で $6 \times 10^{-3}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。このようにして作製した高分子固体電解質を粉碎し平均粒径 $60\text{ }\mu\text{m}$ の微粒子とした。また、分極性電極としては、比表面積が $2000\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ のフェノール系活性炭粒子(平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$)を用いた。分極性電極である活性炭粒子と高分子固体電解質との接触抵抗を低減するために、予め両者を50対50の重量比で混合し正極とした。また、負極としては、厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を用いた。

【0047】以上のようにして作製した正極と負極と高分子固体電解質とを用いて、コイン型電気二重層キャパシタを構成した。その概略断面図を図2に示す。図2において、9は活性炭と高分子固体電解質との混合体から

なる正極、3、4はステンレス鋼製メッシュからなる集電体、10はリチウム金属箔からなる負極である。

【0048】予め $100\text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の圧力で仮プレス成形した集電体3と正極9又は集電体4と負極10を重ね、全体を $3\text{ ton} \cdot \text{cm}^{-2}$ の圧力で本プレスした。正極9は、その厚みが約 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、直径が 8 mm の円盤状に形成した。また、上記と同様にして仮プレスと本プレスを行なうことにより、約 $150\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有する高分子固体電解質5を作製した。そして、高分子固体電解質5を介して正極9と負極10とを相対向させ、ケーシングの上部部材6(封口板)、下部部材7(ケース)をポリプロピレン製パッキング8を介してカシメ封口した。上部部材6と下部部材7にはステンレス鋼を用いた。尚、上記一連の工程は、乾燥雰囲気下で行なった。

【0049】このキャパシタを 3.0 V で充電した後に、 $10\text{ }\mu\text{A}$ で定電流放電したところ、容量 0.45 F 、インピーダンス $110\text{ }\Omega$ を得た。また、 70°C の雰囲気下で常時 3.0 V を印加したところ、初期容量に対する 1000 時間後の容量減少率は 9% であった。

20 【0050】(実施例4) 上記実施例3の厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム金属箔からなる負極10の代わりにPb(75%) - Cd(25%)からなる合金(100 mg)にリチウム金属(10 mg)を電気化学的に合金化した負極を用いて、キャパシタを構成した。その他の構成は図2と同様である。

【0051】このキャパシタを 3.0 V で充電した後に、 $10\text{ }\mu\text{A}$ で定電流放電したところ、容量 0.44 F 、インピーダンス $120\text{ }\Omega$ を得た。また、 70°C の雰囲気下で常時 3.0 V を印加したところ、初期容量に対する 1000 時間後の容量減少率は 13% であった。さらに、このキャパシタを $2\sim3\text{ V}$ の電圧範囲で 1000 回充放電を繰り返したところ、容量は初期値に比べて5%だけ低下した。

【0052】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の第1発明の構成によれば、電解質として高分子マトリックスと電解質塩とからなる高分子固体電解質を用いるものであるために、分解電圧が高くなり、また、結晶化していない高分子マトリックス中では、結晶中よりもイオンが動き易いために内部抵抗を小さくすることができ、さらに、高分子固体電解質はゲル又は固体であるために漏液のない信頼性の高いものとなる。また、正極と負極の分極性電極に活性炭を用いているため、電気化学的反応は起こらず、特に腐食反応が生じることはない。従って、電気化学的反応によって劣化するような部分もなく、信頼性の高い電気二重層キャパシタを実現することができる。

【0053】また、本発明の第2発明の構成によれば、正極の分極性電極に活性炭を、負極の非分極性電極にリチウム又はリチウムを吸蔵、放出できる金属を用いているために、電気二重層容量がより大きく(例えば、第1

発明に比べて2倍程度)、かつ、信頼性の高い電気二重層キャパシタを実現することができる。

【0054】また、前記第1又は第2の構成において、高分子マトリックスがポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフロライドから選ばれる一つであり、電解質塩が過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウツ化テトラエチルアンモニウム、過塩素酸リチウムから選ばれる一つであるという好ましい構成によれば、内部抵抗を特に小さくすると共に、漏液の完全防止を図ることができる。

【0055】また、前記第1又は第2の構成において、分極性電極がフェノール系、ピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系の粉末状あるいは繊維状の活性炭から選ばれる一つであるという好ましい構成によれば、これらの活性炭が、椰子殻炭に比べて純度が高く、しかも比表面積が2倍以上もあるために、電気二重層容量をさらに大きくすると共に、信頼性を高めることができる。

【0056】また、前記第2の構成において、リチウムを吸収、放出できる金属が亜鉛、ビスマス、スズ、鉛、カドミウム、インジウムから選ばれる一つの金属単体又*

*は上記金属における組合せ可能な合金であるという好ましい構成によれば、充放電特性を向上させ、さらに、信頼性を高めることができる。

【0057】また、前記本発明の第1又は第2の製造方法によれば、前記第1又は第2の構成を有する電気二重層キャパシタを効率良く合理的に作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電気二重層キャパシタの一実施例を示す概略断面図である。

【図2】本発明に係る電気二重層キャパシタの他の実施例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1、2 分極性電極と高分子固体電解質の混合体

3、4 集電体

5 高分子固体電解質

6 上部部材(封口板)

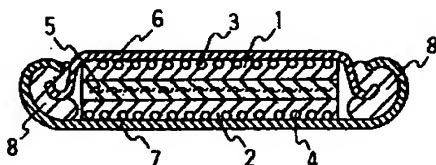
7 下部部材(ケース)

8 パッキング

9 正極

10 負極

【図1】



【図2】

